

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-267340
(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 11-069878 (71)Applicant : RICOH CO LTD
(22)Date of filing : 16.03.1999 (72)Inventor : HIGUCHI HIROTO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the good electrostatic latent image developing toner being high in image quality and a few of partial dropouts of a transferred image.

SOLUTION: This toner is used for an image forming method using a system of bringing a transfer means to a part of an charge holder through a transfer sheet and forming a toner image by electrostatic transfer of a toner image on the surface of the transfer sheet, and the toner is manufactured by a pulverization method and it comprises a binder resin and a releasing agent and fine inorganic particles as a fluidity donor. The toner particles have average particle diameter of 4-7 μm and the particles having a particle diameter $\leq 5 \mu\text{m}$ amount to 60-80 number %, and the toner agglomeration degree is $\leq 18\%$, and when the toner has average particle diameter M in the range of 2 to M+2 (μm), the following expression is satisfied; average circular shape degree (SP1)=sum of circular shape degree of each circular shape degree divided by the total number of particles ≤ 0.944 , where the circular shape degree is the peripheral length of the circle having an area same as the toner particle divided by the toner peripheral length.

$$\text{平均円形度 (SP1)} = \frac{\text{各粒子の円形度の和}}{\text{全粒子数}} \leq 0.944$$

$$\text{円形度} = \frac{\text{トナーとほぼ同等の面積をもつ円の周長}}{\text{トナーの周長}}$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.03.2005
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267340

(P2000-267340A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)	
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	3 7 5	2 H 0 0 5
			3 6 6	3 7 4
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)				
(21) 出願番号	特願平11-69378	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー	
(22) 出願日	平成11年3月16日 (1999.3.16)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
		(72) 発明者	樋口 博人	
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式	
			会社リコー内	
		(74) 代理人	100105681	
			弁理士 武井 秀彦	
		Pターム (参考)	2H005 AA06 AA08 AA15 AB04 CA14	
			CA26 CB07 CB13 EA06 EA07	
			EA10 FC03	

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 高画質かつトナーの転写抜け（生喰い）が少ない良好な静電荷現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 静電荷保持体の一部に転写材を介して転写手段を当接させて、転写材の表面にトナー像を静電転写するシステムを設けた画像形成方法に用いられる粉砕法によって製造された少なくとも結着樹脂、離型剤及び流動性付与剤として無機微粒子を有するトナーにおいて、

* 該トナーの体積平均粒径 M (μm) が $4 \sim 7 \mu\text{m}$ を満足し、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子が $60 \sim 80$ 個数%含有し、トナー凝集度が 18% 以下であり、体積平均粒径 M のトナーが、 $2 < \text{トナー体積平均粒径} < M + 2$ (μm) の範囲内にあるとき、下記一般式で表わされる値を満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

【数1】

各粒子の円形度の和

$$\text{平均円形度 (SF1)} = \frac{\text{各粒子の円形度の和}}{\text{全粒子数}} \geq 0.944$$

全粒子数

トナーと同じ面積をもつ円の周長

$$\text{円形度} = \frac{\text{トナーと同じ面積をもつ円の周長}}{\text{トナー周囲長}}$$

トナー周囲長

(2)

特開2000-267340

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電荷保持体の一部に転写材を介して転写手段を当接させて、転写材の表面にトナー像を静電転写するシステムを設けた画像形成方法に用いられる粉砕法によって製造された少なくとも結着樹脂、離型剤及び流動性付与剤として無機微粒子を有するトナーにおいて、該トナーの体積平均粒径M(μm)が4～7μmを*

*満足し、5μm以下の粒径を有するトナー粒子が60～80個数%含有し、トナー凝集度が18%以下であり、体積平均粒径Mのトナーが、 $2 < \text{トナー体積平均粒径} < M + 2$ (μm)の範囲内にあるとき、下記一般式で表わされる値を満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

【数1】

各粒子の円形度の和

$$\text{平均円形度 (SF1)} = \frac{\text{各粒子の円形度の和}}{\text{全粒子数}} \geq 0.944$$

全粒子数

トナーと同じ面積をもつ円の周長

$$\text{円形度} = \frac{\text{トナーと同じ面積をもつ円の周長}}{\text{トナー一周周長}}$$

トナー一周周長

【請求項2】 該無機微粒子のBET比表面積が170 m²/g以上である疎水化処理されたシリカ微粉末よりなることを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 該無機微粒子がヘキサメチレンジシラサンにより表面を疎水化処理された微粉末よりなることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 該無機微粒子が疎水性シリカ微粉末と疎水性酸化チタン微粉末の混合物であることを特徴とする請求項1乃至3のうち何れか1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項5】 該無機微粒子の含有量がトナー100重量部に対して0.3～3重量部であることを特徴とする請求項1乃至4のうち何れか1に記載の静電荷現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法等に用いられる電子写真画像形成装置及び電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真現像方法に用いられるトナーは、画像品質への要求が高くなってきている。デジタル画像信号を用いている画像形成装置は、感光体上に微小なドットの潜像を形成し、現像することにより画像を形成している。このとき、トナーの粒子径が大きければ潜像ドットからはみ出してしまい、潜像に対して忠実にドットが形成されず良質な画像が得られない。この問題を解決するためには、5μm以下の粒子径のトナーが高品質な画像を形成するために必須の成分であり、これを使いこなすための技術が開示されている。

【0003】特許第2759516号では、トナー粒子の凝集度と粒径分布の範囲を規定することにより小粒径トナーを使用しているが、5μm以下の磁性トナーが40個数%以下であり、画像の鮮明さの点で充分とは言え

なかった。また、特許第2769849号では、5μm以下の粒子が60個数%以上のトナーについて、トナー粒子の体積変動係数をシャープな分布にすることにより、良質な画像を得る方法であって、シャープな分布のトナーを作るうえでの生産性の問題を有していた。

【0004】また、乾式トナーは、粉砕法により製造されている場合、形状が角ばっており不定形であるため重合トナーのような球形のトナーと比べると感光体との接点が多く存在し感光体より離れにくい。そのため、前述の転写工程において現像されたトナーの全ては転写されず、感光体上に残り、経済性の点からも好ましくない。

【0005】また、静電荷保持体から転写材へトナーを転写する機構としては、環境上の配慮からオゾンの発生を低減させるために、オゾン発生量の多いコロナ放電を用いた非接触式転写装置から、静電荷保持体の一部に転写材を介して転写手段を当接させて、転写の表面にトナー像を静電転写する接触式転写装置の採用が多くなってきている。この接触転写方式は、転写材と静電荷保持体との密着性がとりやすく、質のよい転写像が得られやすい。しかし、当接圧が加えられた場合、静電荷保持体上のトナー像にも圧力が加わり、トナーの凝集が発生する。その結果、静電荷保持体との付着力が大きくなり密着の強固な部分は転写材上に転写されない現象が起こる。この現象は、ライン画像で一般に顕著に見られ、中心部の転写されない「中抜け現象」と呼ばれ、問題視されている。

【0006】特に、高画質のために小粒径化されているトナーでは、転写不良が大きな問題となっている。一般にこの中抜け現象を改良するには、トナーと静電荷保持体との間の付着力を弱めてやればよく、簡単にトナー添加剤として一般に使用されているシリカ等の添加剤を多量の添加し、トナーの流動性を大きくすることで改良が可能である。しかし、この方法では、多量の添加剤により感光体を損傷する等の問題があるため、添加可能な量にも限度があり、また、シリカ等を充分な量使用すると帯電性に悪影響を及ぼすという問題もある。すなわ

(3)

特開2000-267340

3

4

ち、帯電性に関しては、帯電量、帯電の速度、帯電量分布、トナー混合性及び環境安定性等の要求を満たすことが求められるが、シリカ等を使用した場合には、帯電の速度、帯電量分布、トナー混合性及び環境安定性に悪影響を及ぼし、場合によっては画像チリ等の現象も見られる。

【0007】また、特に近年コンピューター等の画像出力に用いられるプリンター等の画像においては、複写機画像よりも経時使用で安定した高濃度のものが求められており、トナー添加剤シリカを十分に添加したようなトナーの使用においては、シリカ自体の絶縁性が非常に高いため、チャージアップされ易く、Q/Mが異常に上昇し画像濃度が低下する等の問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高画質かつトナーの転写抜け（虫喰い）が少ない良好な静電潜像現像用トナーを提供することである。

*【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討を怠らなかつた結果、上記課題は本発明の（1）「静電荷保持体の一部に転写材を介して転写手段を当接させて、転写材の表面にトナー像を静電転写するシステムを設けた画像形成方法に用いられる粉砕法によって製造された少なくとも結着樹脂、艦型剤及び流動性付与剤として無機微粒子を有するトナーにおいて、該トナーの体積平均粒径M（ μm ）が4～7 μm を満たし、且つ5 μm 以下の粒径を有するトナー粒子が60～80個数%含有し、トナー凝集度が18%以下であり、体積平均粒径Mのトナーが、 $2 < \text{トナー体積平均粒径} < M + 2$ （ μm ）の範囲内にあるとき、下記一般式で表わされる値を満たすことを特徴とする静電荷現像用トナー。

【0010】

【数2】

*

各粒子の円形度の和

$$\text{平均円形度 (SF1)} = \frac{\text{平均円形度の和}}{\text{全粒子数}} \geq 0.944$$

トナーと同じ面積をもつ円の周長

$$\text{円形度} = \frac{\text{トナーの周長}}{\text{トナーと同じ面積をもつ円の周長}}$$

（2）「該無機微粒子のBET比表面積が170 m^2/g 以上である疎水性処理されたシリカ微粉末よりなることを特徴とする前記（1）項に記載の静電荷現像用トナー」、（3）「該無機微粒子がヘキサメチレンジシラサンにより表面を疎水性処理された微粉末よりなることを特徴とする前記（1）又は（2）項に記載の静電荷現像用トナー」、（4）「該無機微粒子が疎水性シリカ微粉末と疎水性酸化チタン微粉末の混合物であることを特徴とする前記（1）乃至（3）項のうち何れか1に記載の静電荷現像用トナー」、（5）「該無機微粒子の含有量がトナー100重量部に対して0.3～3重量部であることを特徴とする前記（1）乃至（4）項のうち何れか1に記載の静電荷現像用トナー」によって達成されることを見出した。

【0011】本発明者の検討によると、ドット再現性のよい画像を得るためには、5 μm 以下の小粒径トナーの寄与率が非常に高いことが判明した。トナー粒子が60個数%以下の場合、鮮明な画像が得られなかった。80個数%を超えると、トナー粒子相互の凝集状態が生じ易く、本来の粒径以上のトナー塊となるため、流動性が悪化し、荒れた画質となり、解像性を低下させ、虫喰い転写不良の発生が起こる欠点を有していた。ここで、トナー体積平均粒径、体積分布の標準偏差、変動係数、5 μm 以下の個数%の測定は種々の方法によって測定可能であるが、本発明では米国コールター・エレクトロニクス社製のコールターカウンターT A IIを用いた。

【0012】また、凝集度が18%を超える場合は、トナー流動性が悪く、虫喰い転写不良の多い画像となり問題となった。トナー凝集度は種々の方法によって測定されるが、本発明における凝集度は以下の方法を用いて測定を行なった。即ち、ふるい上にトナーを載せ振動を与え、ふるい上に残ったトナーの重量から凝集度を求める方法である。具体的には、トナーの測定はホソカワミクロン株式会社製パウダーテスターPT-N型を用いた。ふるいの目開きが75 μm （上段）、45 μm （中段）、22 μm （下段）の組み合わせを用い、上段のふるい上にトナー2gを乗せ、振幅1mmで、30秒間振動させた後、各ふるいに残留したトナーの重量を測定して次の数式で計算し、下記式を用いて凝集度を求めた。

【0013】

【数3】 $\{5 \times (\text{上段に残ったトナー重量}) + 3 \times (\text{中段に残ったトナー重量}) + (\text{下段に残ったトナー重量})\} \times 10$

【0014】体積平均粒径（M）のトナーが、 $2 < \text{トナーの体積平均粒径} < M + 2$ （ μm ）の範囲内にあるとき、次に示す式を満たす場合に、静電荷保持体から転写材へのトナーの虫喰い転写不良が少なく、本発明の方法を問題なく成立させることが可能であることを見出した。

【0015】

【数4】

(4)

特開2000-267340

5

6

各粒子の円形度の和

平均円形度 (SF1) = $\frac{\text{各粒子の円形度の和}}{\text{全粒子数}} \geq 0.944$

全粒子数

トナーと同じ面積をもつ円の周長

円形度 = $\frac{\text{トナーと同じ面積をもつ円の周長}}{\text{トナー周囲長}}$

【0016】ここで平均円形度 (SF1) はトナー表面の滑らかさを表わす形状指数で、トナー表面が滑らかで円 (球) 形に近いほど 1.00 に近い値になるものである。この形状指数が 0.944 以上のときは、トナー表面が十分に滑らかなため、像支持体との接点で減少し、静電荷保持体から転写材へのトナーの虫喰い転写不良が減少し、5 μm 以下の粒径のトナーであっても良好な画像が得られることが判明した。このことは、本プロセスにおいて、トナー円形度 = 0.944 が静電荷保持体から転写材への虫喰い転写不良の分極点になっていると考えられる。なお、前記形状指数の測定は、京産医用電子株式会社製 FPIA-1000 フロー式粒子像分析装置を用いた画像解析により求められる。

【0017】また、該無機微粒子の BET 法で測定した窒素吸着による比表面積が 170 m²/g 以上である場合に、流動性に優れた良質な画像が得られることを見出した。170 m²/g より小さい場合は、流動性付与が十分でなく、虫喰い転写不良が発生しやすくなり、帯電が不十分でなく非画像部への地肌汚れが発生した。これは、シリカの場合によりはっきりしていた。

【0018】また、該無機微粒子がヘキサメチレンジシラサンにより表面を疎水化処理されたシリカ微粉末を含むことにより、帯電性に優れ、かぶりの少ないトナーを提供できることを見出した。また、該無機微粒子が疎水性シリカ微粉末と疎水性チタン微粉末の混合物であることにより、シリカのみの経時使用で見られる帯電量の Q/M が上昇に伴う画像濃度の低下をチタンと併用することにより、チタンがシリカよりも抵抗が低いので、シリカによりチャージアップした電荷を逃がす役目をするため、帯電がより安定化することが判明した。ここで、チタンのみの単独使用では、十分な流動性が得られないことが判明した。また、該無機微粒子の含有量がトナー 100 重量部に対して、0.3 ~ 3 重量部である場合、鮮明な画像が得られることを見出した。無機微粒子の添加量が 0.3 重量部より少ない場合、帯電が十分でなく非画像部への地肌汚れが発生した。3 重量部より多い場合は、トナー転写チリが多く、鮮明な画像が得られなくなった。

【0019】次に、本発明のトナーに用いられる材料について詳細に説明する。本発明においてバインダーとして用いるポリエステル樹脂は、アルコールとカルボン酸との縮合台によって得られるが、用いられるアルコールとはポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、

トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール等のジオール類、1, 4-ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール A、ポリオキシエチレン化ビスフェノール A、ポリオキシプロピレン化ビスフェノール A 等のエーテル化ビスフェノール類、これらを炭素数 3 ~ 22 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した 2 価のアルコール単体、その他の 2 価のアルコール単体を挙げることができる。

【0020】また、ポリエステル樹脂を得るために用いられるカルボン酸としては、例えばアレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数 3 ~ 22 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基で置換した 2 価の有機酸単体、これらの酸無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の 2 重体、その他の 2 価の有機酸単体を挙げることができる。

【0021】バインダー樹脂として用いるポリエステル樹脂を得るためには、以上の 2 官能性単体のみによる重合体のみでなく、3 官能以上の多官能性単体による成分を含有する重合体を用いることも好適である。かかる多官能性単体である 3 価以上の多価アルコール単体としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-サルピタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

【0022】また、3 価以上の多価カルボン酸単体としては、例えば 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ

(5)

特開2000-267340

7

(メチレンカルボキシル)メタン、1、2、7、8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール3置体酸、これらの酸無水物、その他を挙げることができる。

【0023】本発明に使用されるポリエステルと共に用いられる結着樹脂としては、公知のものが全て使用できる。例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体が挙げられる。

【0024】また、下記の樹脂を混合して使用することもできる。ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられる。

【0025】また、特に圧力定着用に好適な結着樹脂としては以下のものを挙げることができる。低分子重ポリエチレン、低分子重ポリプロピレン、酸化ポリエチレン、ポリ4-ホ化エチレン等)、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体(モノマー比5~30:95~70)、オレフィン共重合体(エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂)、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂等が挙げられる。

【0026】また、本発明のトナーに含有される帯電制御剤としては、従来公知のものが全て使用できる。正帯電制御剤としては、ニグロシン、塩基性染料、塩基性染

8

料のレーキ顔料、四級アンモニウム塩化合物等々が挙げられ、負帯電制御剤としては、モノアゾ染料の金属塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属塩等々が挙げられる。本極性制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一般的に限定されるものではないが、バインダー樹脂100重量部に対して0.01~8重量部、好ましくは0.1~2重量部の範囲で用いられる。0.01重量部未満では、環境変動時における帯電量Q/Mの変動に対し、その効果が小さく、7重量部を超えると低温定着性が劣る結果となる。

【0027】本発明においてトナーに使用される離型剤としては公知のものが全て使用できるが、特に脂遊離脂肪酸型カルナウバワックス、モンタンワックス及び酸化ライスワックスを単独又は組み合わせて使用することができる。カルナウバワックスとしては、微結晶のものがよく、酸価が5以下であり、トナーバインダー中に分散したときの粒子径が1 μ m以下の粒径であるものが好ましい。モンタンワックスについては、一般に鉱物より精製されたモンタン系ワックスを指し、カルナウバワックス同様、微結晶であり、酸価が5~14であることが好ましい。酸化ライスワックスは米ぬかワックスを空気酸化したものであり、その酸価は10~30が好ましい。各ワックスの酸価が各々の範囲未満であった場合、低温定着温度が上昇し、低温定着化が不十分となる。逆に酸価が各々の範囲を超えた場合、コールドオフセット温度が上昇し低温定着化が不十分となる。ワックスの添加量としては、バインダー樹脂100重量部に対して1~15重量部、好ましくは3~10重量部の範囲で用いられる。1重量部未満ではその離型効果が薄く、所望の効果が得られにくい。また、15重量部を超えた場合はキャリアへのスペントが顕著になる等の問題が生じた。

【0028】さらに、本発明のトナーは磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸価鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μ m程度のものが好ましく、トナー中に含有させる量としては、樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し約40~150重量部である。

【0029】着色剤としては、トナー用として公知のものが全て使用できる。黒色の着色剤としては、例えばカーボンブラック、アリニンブラック、ファーンズブラッ

9

ク、ランブブラック等が使用できる。シアンの着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、メチレンブルー、ピクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用できる。マゼンタの着色剤としては、例えばローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウオッチングレッド、ローズベンガル、ローダミンB、アリザリンレーキ等が使用できる。イエローの着色剤としては、例えばクロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンイエロー、キノリンイエロー、タートラジン等が使用できる。

【0030】また、本発明のトナーは必要に応じて添加物を混合してもよい。添加物としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいは低分子重合ポリオレフィン等の定着助剤等がある。

【0031】また、本発明で用いられる親水性シリカ粒子は公知のものが全て使用できる。シランカップリング剤、シリコーンワニス、シリコーンオイル、有機ケイ素化合物、また、官能基を有するこれらの物質等の疎水化処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチレンジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、ジクロロジメチルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、アミノプロビルトリメトキシシラン、ジプロビルアミノプロビルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロビルメチルジメトキシシラン、トリメトキシシリル-γ-プロピルフェニルアミン等がある。シリコーンオイルとしては、メチルシリコーンオイル、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、クロルフェニルメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、脂肪族変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、ポリオキシアルキル変性シリコーンオイル等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。以上のような処理においては、単一の処理あるいは種々の処理を併用してもよい。

【0032】また、本発明で用いられる親水性チタン粒子は公知のものが全て使用できる。表面処理剤としては、メチルヒドロロジエンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の各種のシリコーンオイル、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、

(6)

特開2000-267340

10

オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、n-オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライド等の各種のアルキルシラントリフルオロメチルエチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン等の各種のフルオロアルキルシラン、特にビニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロビルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤に代表されるシラン系、チタン系、アルミ系、アルミナ-ジルコニア系等の高金属系カップリング剤のいずれの処理剤も使用可能であり、これらの2種以上を混合して用いることができる。

【0033】更に、本発明に使用し得るキャリアとしては、公知のものがすべて使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉のごとき磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂等で処理したもの等が挙げられる。

【0034】本発明におけるキャリアにコーティングし得る樹脂粉末としては、スチレン-アクリル共重合体、シリコーン樹脂、マレイン樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等がある。スチレン-アクリル共重合体の場合は、30～90重量%のスチレン分を有するものが好ましい。この場合スチレン分が30%未満だと現像特性が低く、90重量%を超えるとコーティング膜が硬くなって剥離しやすくなり、キャリアの寿命が短くなるからである。また、本発明におけるキャリアの樹脂コーティングは、上記樹脂の他に接着付与剤、硬化剤、潤滑剤、導電剤、帯電制御剤等を含有してもよい。

【0035】また、本発明は核体粒子表面に導電性微粉末とシランカップリング剤を含有したシリコーン樹脂で被覆することにより、従来のシリコーン樹脂被覆キャリアの有している利点を同様に維持し、キャリアに導電性を付与することによりキャリアへの電荷の蓄積現象と被覆層の剥がれ・導電性微粉末の脱離を効果的に抑止するものである。

【0036】本発明において、シリコーン樹脂で被覆するキャリア核体粒子としては、従来より公知のものでよく、例えば鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の合金や化合物；ガラスビーズ等が挙げられる。これら核体粒子の平均粒径は通常10～1000μm、好ましくは30～500μmである。なお、シリコーン樹脂の使用量としては、通常キャリア核体粒子に対して1～10重量%である。

【0037】また、本発明で用いられるシリコーン樹脂としては従来より知られるいずれのシリコーン樹脂であってもよく、例えば市販品として入手できる信越シリコーン社製のKR261、KR271、KR272、KR

(7)

特開2000-267340

11

275、KR280、KR282、KR285、KR251、KR155、KR220、KR201、KR204、KR205、KR206、SA-4、ES1001、ES1001N、ES1002T、KR3093や京セラシリコン社製のSR2100、SR2101、SR2107、SR2110、SR2108、SR2109、SR2115、SR2400、SR2410、SR2411、SH805、SH806A、SH840等が用いられる。シリコン樹脂層の形成法としては、従来と同様、キャリア核粒子の表面に噴霧法、浸漬法等の手段でシリコン樹脂を塗布すればよい。被覆層組成物はシリコン樹脂溶液中に導電性微粉末とシランカップリング剤を添加して適宜のミキサーで分散して調製される。

【0038】被覆層中に分散される導電性微粉末は0.01～5.0 μ m程度の粒径のものが好ましく、シリコン樹脂100重量部に対して0.01～30重量部添加されることが好ましく、さらには0.1～20重量部が好ましい。導電性微粉末としては、従来より公知のカーボンブラックでよく、コンタクトブラック、ファーネ

【キャリア粒子の製造例】

シリコン樹脂溶液 (KR251、信越シリコン社製)	100部
アミノシランカップリング剤	1部
カーボンブラック (#44、三菱化成工業社製)	4部
トルエン	100部

上記処方をもミキサーで分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液をマグネタイト核粒子(III)1000重量部の表面に流動性床型塗布装置を用いて被覆

【トナー製造例1】

ポリエステル樹脂 (重量平均分子量30万)	70部
スチレン-メチルメタアクリレート共重合体	30部
カーボンブラック (三菱カーボン社製 #44)	9部
酸化ライスワックス (酸価10)	6部
含金属アゾ染料	4部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140℃の温度で約30分間加熱熔融し、室温まで冷却後、得られた塊状物を機械式粉碎機で粉碎し、エルボージェット分級機により分級し、表1に示した粒径分布を持ったトナーを得た。

【0044】【添加剤混合】前記トナー100部に対し、添加剤を所定量添加し、ヘンシェルミキサーで攪拌混合後、メッシュを通して大粒径の粒子を削除し最終トナーを得た。

【現像剤製造】前記トナー2.5部に対し、キャリアA97.5部とをボールミルで混合し、現像剤を得た。

【0045】各トナー評価内容に関しては以下に示すように行なった。静電荷保持体の一部に転写材を介して転写手段を当接させて、転写材の表面にトナー像を静電転写するシステムを有する(株)リコー製複写機MF-200を用いて、各トナーについて画像品質評価を行な

12

* スブラック、サーマルブラックが挙げられる。

【0039】シランカップリング剤としては

【0040】

【化1】X-Si-(OR)_n

なる式で表わされる化合物(ここでXは有機質と反応する官能基で、Rは加水分解可能な基である)を用いることができる。正帯電性用キャリアとしてはアミノ基を有するアミノシランカップリング剤が挙げられ、負帯電性用キャリアとしてはエポキシ基を有するエポキシシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤の含有量としては、シリコン樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部添加するのがよい。

【0041】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数はすべて重量部である。先ず、シリコン樹脂を被覆層に有するキャリアの製造例を示す。これらは、公知の手段により行なうことができる。

【0042】

* 被覆層を形成しキャリアAを得た。

【0043】次に、トナーの製造例を示す。これらは公知の手段により行なうことができる。

た。表1に各現像剤中の内容を示す。また、表2に画像評価結果を示す。

【0046】【評価方法及び評価基準】

<虫喰い評価>官製はがき上に文字チャート(「機械」の羅列、1行19文字、10ポイント、明朝)のコピーを行ない、各行の転写抜け(虫喰い)文字の個数を数えて、その転写抜け(虫喰い)文字の個数の程度を、以下の判断基準により5段階で評価を行なった。

◎：大変良い

○：良い

□：普通

△：悪い

×：大変悪い

【0047】<画質>画質(細線再現性)の評価は、初期と10万枚後のコピー画像上の細線再現性を、以下の判断基準により5段階で評価を行なった。

(8)

特開2000-267340

13

14

◎：大変良い

○：良い

□：普通

△：悪い

×：大変悪い

【0048】＜画像濃度＞全面黒ベタ原稿をA4サイズで出力し、その画像濃度を以下の判断基準により5段階で評価を行なった。

◎：大変良い

○：良い

□：普通

△：悪い

×：大変悪い

【0049】＜地肌汚れ＞地肌汚れ評価は、初期と10万枚後の非画像部の付着しているトナー濃度を、以下の判断基準により5段階で評価を行なった。

*

*◎：大変良い

○：良い

□：普通

△：悪い

×：大変悪い

【0050】＜転写チリ＞転写チリ評価は、初期と10万枚後のコピー画像上のトナーのチリ個数の程度を、以下の判断基準により5段階で評価を行なった。

◎：大変良い

10 ○：良い

□：普通

△：悪い

×：大変悪い

【0051】

【表1】

	無機微粒子					
	種類	炭素処理剤	SET比表面積 (m^2/g)	添加量 (wt%)		
実施例1	シリカ	ジクロロジメチルシラン	180	0.7		
実施例2	シリカ	ジクロロジメチルシラン	180	0.7		
実施例3	シリカ	ヘキサメチレンジシラン	215	0.7		
実施例4	シリカ	ヘキサメチレンジシラン	215	1.5		
実施例5	シリカ/ 酸化チタン	ヘキサメチレンジシラン/ メタルトリメトキシシラン	215/90	1.5/0.8		
比較例1	シリカ	ジクロロジメチルシラン	180	0.7		
比較例2	シリカ	ヘキサメチレンジシラン	215	1.5		
比較例3	シリカ	ヘキサメチレンジシラン	215	0.7		
比較例4	シリカ	ジクロロジメチルシラン	180	0.7		
比較例5	シリカ	ヘキサメチレンジシラン	215	0.8		
比較例6	シリカ	ヘキサメチレンジシラン	215	0.8		
	トナー					
	粒径平均粒径 (μm)	粒径分布の 標準偏差(μm)	流動係数 (%)	5 μm 以下の 割合%	耐集度 (%)	平均円形度 (%)
実施例1	6.58	1.889	30.2	58.0	15.0	94.6
実施例2	6.66	1.860	28.2	61.6	14.9	94.6
実施例3	6.59	1.957	29.7	62.6	12.8	94.5
実施例4	5.46	1.649	30.2	78.1	12.6	95.1
実施例5	6.66	2.081	31.0	62.0	11.0	95.0
比較例1	6.37	1.866	29.3	58.9	17.6	94.7
比較例2	5.50	1.595	29.0	81.0	17.8	95.0
比較例3	6.53	2.161	28.1	60.8	19.1	95.1
比較例4	6.16	1.770	28.6	61.9	24.0	94.1
比較例5	5.59	1.964	29.8	61.8	28.7	94.7
比較例6	5.57	1.679	26.5	62.0	4.5	94.6

【0052】

50 【表2】

(9)

特開2000-267340

15

16

	虫喰い評価	面質	画像濃度	地漏汚れ	転写ナリ
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	◎	○	○	◎	○
実施例3	◎	◎	○	◎	○
実施例4	◎	◎	○	◎	○
実施例5	◎	◎	◎	◎	○
比較例1	○	×	△	○	○
比較例2	×	○	△	△	△
比較例3	×	×	○	△	○
比較例4	×	△	○	△	○
比較例5	×	×	×	×	○
比較例6	○	×	×	◎	×

【0053】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らか
 なように、本発明の特定の粒径と凝集度と形状をもつ

ナーを現像剤中で使用することによって、高画質且つト
 ナーの転写抜け（虫喰い）が少ない、良好な静電潜像現
 像用トナーを提供することができる。

20